

ФИЗИКА

УДК 666.1.038

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ В УСЛОВИЯХ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© А.П. Занина

Аннотация. Показано, что в постоянном электрическом поле, при температурах выше ~650 К в ионных кристаллах наблюдается явление аккумуляции объемного заряда в приповерхностных областях образцов. Вскрыт механизм релаксации аккумулярованного заряда. Величина «аккумуляторного» тока зависит от концентрации примесей в образце и от предварительной термической обработки кристалла. Экспериментально обнаружено существование «собственных» токов в кристалле, возникающих в отсутствие приложенного электрического напряжения к образцу и без предварительного пропуска ионного тока через кристалл.

Ключевые слова: ионный ток; ионный кристалл; заряд; аккумуляция

Экспериментально установлено, что накопление электрического заряда на противоположных гранях кристалла инициирует структурные изменения на свободных поверхностях образца [1; 2]. Динамика накопления заряда позволяет выявить наиболее благоприятные условия для появления изменений поверхности. Остается открытым вопрос о том, как долго кристалл может быть поляризован, и какие условия необходимы для возврата материала в исходное состояние.

Поставлена задача – определить механизм, ответственный за аккумуляцию электрического заряда в приповерхностных областях ионных кристаллов, находящихся в условиях воздействия нагрева и электрического поля.

Для исследований использовали монокристаллы NaCl с содержанием примесей 10^{-2} и 10^{-4} вес. % по Fe^{2+} ; LiF с концентрацией примесей 10^{-3} вес. %. Образцы выкалывали из крупных блоков по спайности {100}. Размеры образцов составляли 4×9×20 мм. Опыты проводили на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

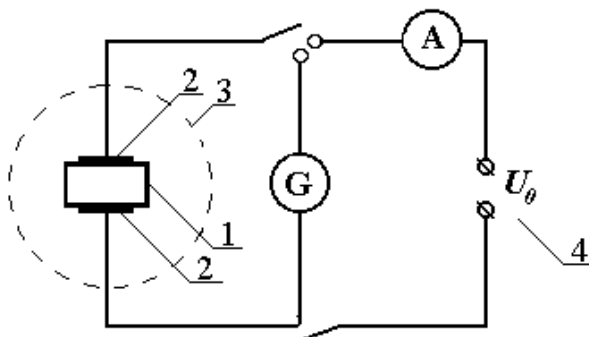


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – образец; 2 – электроды; 3 – печь; 4 – источник постоянного напряжения

Образец помещали между плоскими электродами, изготовленными из нихрома. Между электродами и поверхностями кристалла для обеспечения надежного электрического контакта использовался порошок (зерно $\varnothing \approx 10$ мкм) из материала испытуемого образца. На электроды подавали постоянное электрическое напряжение $U_0 = 400$ В. Установку размещали в печи. Опыты проводили в интервале температур 293–773 К, скорость нагрева не превышала ~ 200 К/ч.

В первой серии опытов через образец пропускали ток при одновременном нагреве. При этом производили измерения «прямого» тока – тока, протекающего через кристалл при наложении внешнего поля, и тока, условно названного «аккумуляторным», возникающего при замыкании противоположных граней образца на гальванометр. Измерения «аккумуляторных» токов производили при кратковременном отключении источника внешнего поля. Во второй серии опытов, после нагрева до 773 К, источник тока отключали и измеряли величину «аккумуляторных» токов при постоянной температуре. В третьей серии через кристалл пропускали «прямой» ток при одновременном нагреве до 773 К. Далее образец остывал до температуры 293 К со скоростью ~ 50 К/ч и через сутки подвергался повторному нагреву со скоростью ~ 200 К/ч до 873 К, при этом источник тока не подключали и измеряли только «аккумуляторные» токи. В четвертой серии опытов, после повторного нагрева (аналогично третьей серии опытов) до 773 К, образцы выдерживали при постоянной температуре в течение 1–3 часов и производили измерения «аккумуляторных» токов.

Для кристаллов NaCl определили зависимости силы тока от температуры – $I_{\text{пр}}(T)$ и $I_{\text{ак}}(T)$, где $I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{ак}}$ – «прямой» и «аккумуляторный» токи соответственно (рис. 2).

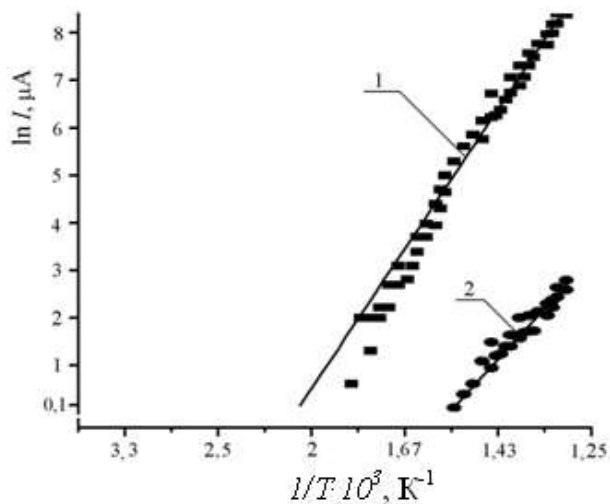


Рис. 2. Зависимости логарифма величины силы тока от обратной температуры для образцов NaCl (10^{-2} вес. %). 1 – «прямой» ток; 2 – «аккумуляторный» ток. 1-я серия опытов

Результаты измерения «аккумуляторных» токов при постоянной температуре 773 К от времени – $I_{\text{ак}}(t)$ приведены на рис. 3.

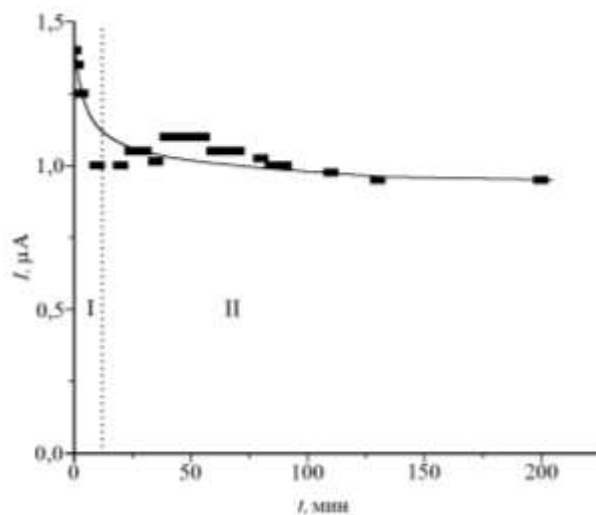


Рис. 3. Зависимость величины «аккумуляторного» тока от времени при постоянной температуре. Материал NaCl (10^{-4} вес. %), $T = 773$ К. 2-я серия опытов

В течение первых 10–15 минут величина тока плавно снижалась и далее оставалась постоянной (~1 мкА) до окончания опыта в течение 3 часов. На рис. 4 приведены зависимости «аккумуляторных» токов от температуры для кристаллов с различным содержанием примесей.

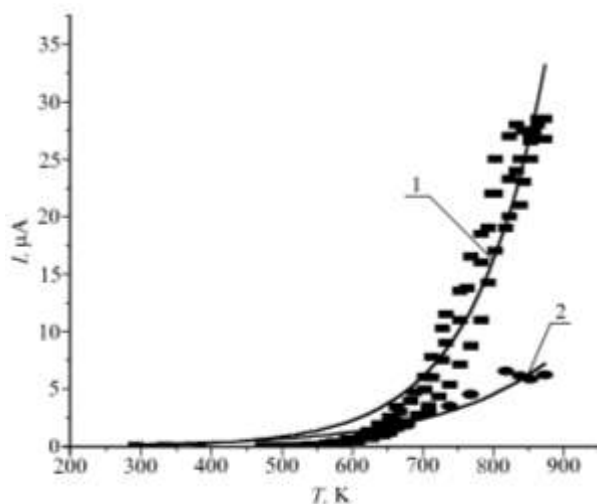


Рис. 4. Зависимость «аккумуляторных» токов от температуры для кристаллов с различным содержанием примесей. 3-я серия опытов. 1 – NaCl (10^{-2} вес. %); 2 – NaCl (10^{-4} вес. %)

Очевидно, что количество примесей оказывало значительное влияние на величину тока. Измерения, проводимые при постоянной температуре (773 К), показали, что с течением времени величина «аккумуляторных» токов монотонно убывает со скоростью ~ 2–3 мкА/ч (рис. 5).

Существование «аккумуляторных» токов можно объяснить образованием объемного заряда в областях кристалла прилегающих к электродам в процессе первичного нагрева под действием внешнего электрического поля. Ток возникал только при замыкании между собой обоих электродов. При заземлении одного из электродов токи не наблюдали. Это объясняется тем, что на поверхностях отсутствуют свободные заряды, способные покинуть ее. Наличие же связанных зарядов способно лишь создавать электрическое поле вблизи поверхностей кристалла. Таким образом, ток во внешней цепи (проводниках, соединяющих противоположные грани кристалла) является индуцированным – вызванным электрическим полем кристалла. Механизм появления «аккумуляторных» токов объясняет схема, приведенная на рис. 6.

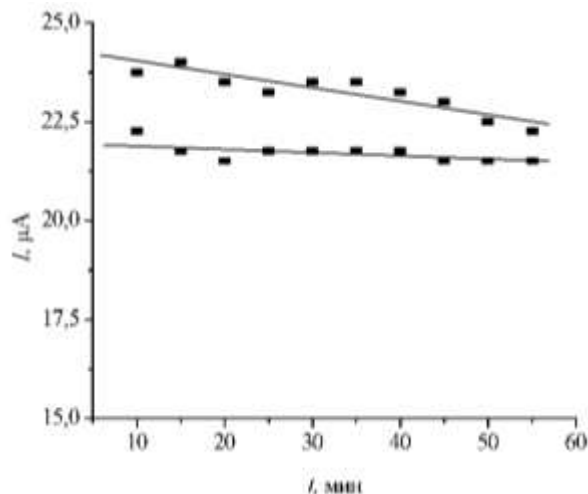


Рис. 5. Зависимость «аккумуляторных» токов от времени при постоянной температуре. Измерения производились при повторном нагреве. Материал – NaCl (10^{-2} вес. %); $T = 773$ К. 4-я серия опытов

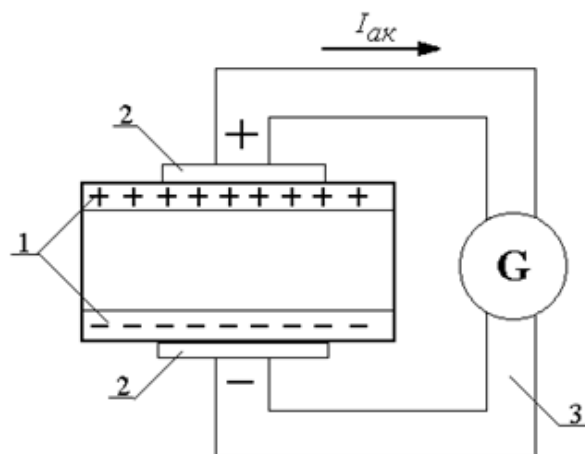


Рис. 6. Схема, объясняющая возникновения «аккумуляторных» токов при поляризации кристалла. 1 – области сосредоточения объемного заряда; 2 – электроды; 3 – проводники, соединяющие противоположные грани кристалла

Рост величины $I_{ак}$ (рис. 2) при начальном нагреве и пропускании «прямого» тока связан с накоплением объемного заряда у противоположных граней кристалла за счет миграции в направлении электрического

го поля в основном примесных атомов и в интервале собственной проводимости матричных ионов. Повторный нагрев без внешнего электрического поля вызывает экспоненциальный рост величины $I_{ак}$ (рис. 4). Данный факт связан с увеличением подвижности ионов с ростом температуры.

Уменьшение величины $I_{ак}$ (рис. 3, 5) со временем при постоянной температуре объясняется релаксационными процессами, протекающими внутри кристалла, обусловленными обратным перемещением ионов от поверхностей. Практически постоянное значение величины «аккумуляторного» тока (рис. 3, область II) и медленное ее уменьшение (рис. 5) в течение длительного времени позволяет считать, что на поверхностях и прилегающих к ним областях находится остаточный объемный заряд. Высокой температуры (773 К) и сил кулоновского отталкивания недостаточно для полной релаксации объемных зарядов, накопленных в приповерхностных областях.

Уменьшение величины $I_{ак}$ (рис. 3, область I) вызывается термической релаксацией квазидиполей, состоящих из пары вакансии–примесный ион и разрушением электретоного состояния, возникшего при начальном нагреве во внешнем поле [3]. Так как в данных опытах использовали материал с примесями, заряд которых превышал заряд матричных ионов, то вероятность образования квазидиполей в процессе роста кристалла достаточно велика и пропорциональна количеству примесей. При отсутствии внешнего поля ориентация квазидиполей произвольна, и их вклад в поляризацию кристалла сводится к минимуму [4].

Количество примесей играет значительную роль в формировании объемного заряда, так как миграция матричных ионов по вакантным узлам энергетически более выгодна, чем по междоузлиям. Это подтверждается различным характером температурной зависимости «аккумуляторного» тока в образцах, отличающихся концентрацией примесей (рис. 4). При формировании заряда за счет матричных ионов характер изменения величины тока был бы идентичным.

Экспериментально установлено, что плотность «аккумуляторных» токов в кристаллах с изменением температуры $j_{ак}(T)$ зависит от предварительной термической обработки образца (рис. 7): 1) нагрев кристалла до 873 К со скоростью 200 К/ч и последующее охлаждение образца со скоростью, не превышающей 50 К/ч (график 1); 2) нагрев образца до 973 К с последующей закалкой в воздушной среде при комнатной температуре (график 2).

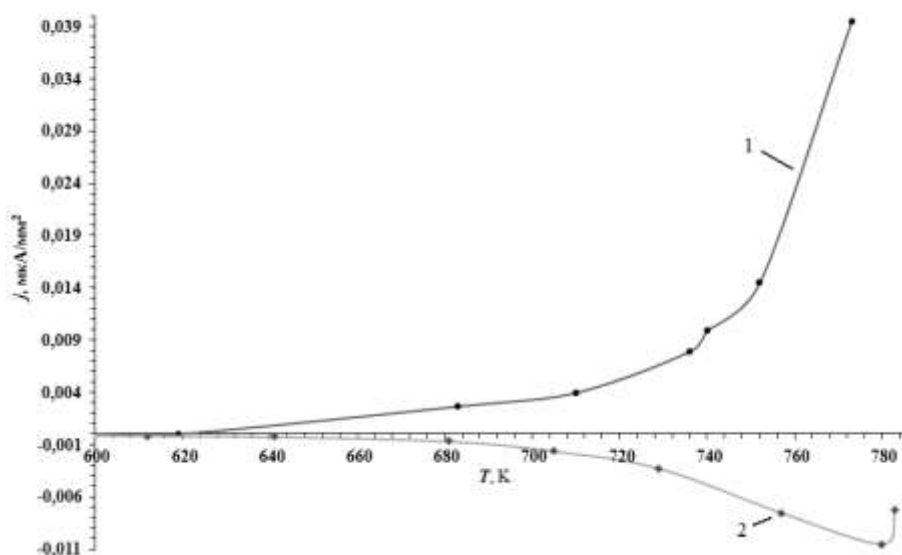


Рис. 7. Зависимость плотности «аккумуляторных» токов от температуры для кристаллов NaCl с различной предварительной термической обработкой. 1-я серия опытов

Зависимость плотности «аккумуляторных» токов в кристаллах NaCl от времени $j_{ак}(t)$ при фиксированной температуре (~ 773 K), также зависит от предварительной термической обработки образцов (рис. 8). В ходе проведения экспериментальных работ было обнаружено существование токов в ионных кристаллах при повышенных температурах без предварительного пропускания через образец ионного тока и без внешнего приложенного к образцу напряжения. Эти токи условно назвали «собственными».

Установлено, что «собственные» токи в кристаллах начинают появляться при температуре ~ 823 K. Зависимость плотности собственных токов от температуры $j_c(T)$ немонотонна, наблюдается изменение направления токов в цепи (рис. 9).

На характер зависимости $j_c(T)$ влияет предварительная термическая обработка кристаллов (1 – предварительно термически обработанный образец, то есть нагрев кристалла до 873 K со скоростью 200 K/ч и последующее охлаждение со скоростью, не превышающей 50 K/ч; 2 – термически необработанный образец).

Экспериментально установлена зависимость $j_c(t)$ в кристалле при различных фиксированных температурах образца (рис. 10).

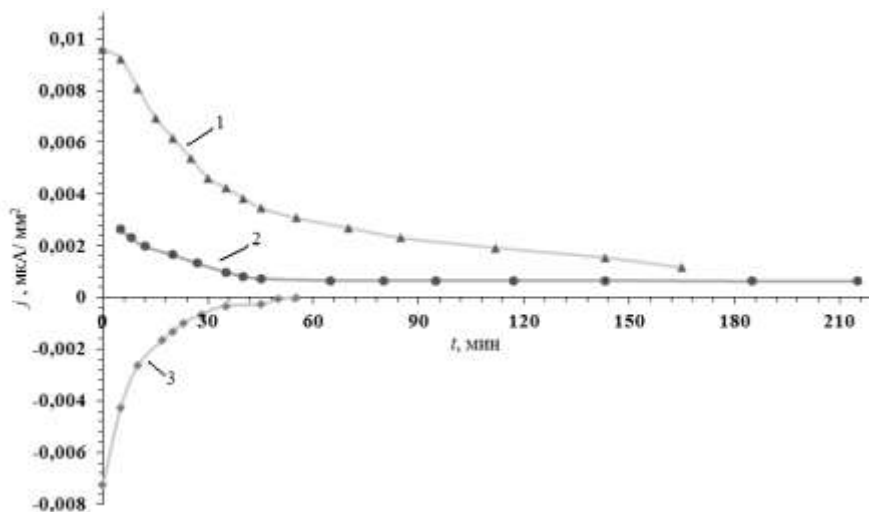


Рис. 8. Зависимость плотности «аккумуляторных» токов от времени при фиксированной температуре кристалла (~ 773 K), NaCl. 1 – кристалл предварительно термически обработан; 2 – термически необработанный; 3 – закаленный кристалл. 2-я серия опытов

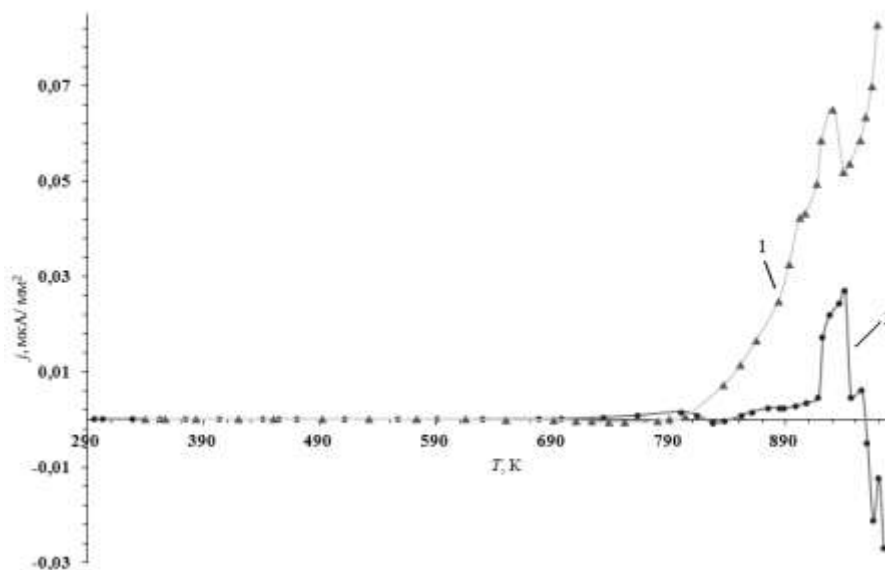


Рис. 9. Зависимость плотности «собственных» токов в кристалле NaCl от температуры

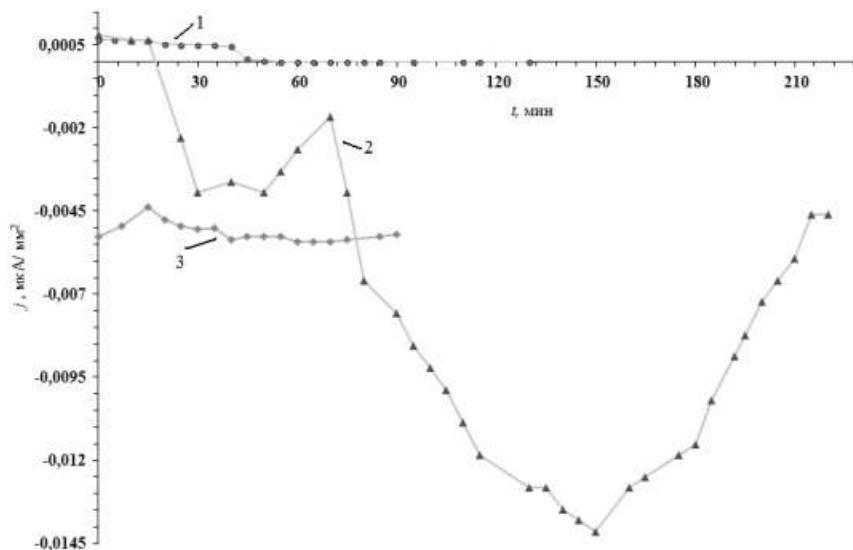


Рис. 10. Зависимость плотности «собственных» токов в кристалле NaCl от времени при различных фиксированных температурах: 1 – 773 К; 2 – 943 К; 3 – 878 К

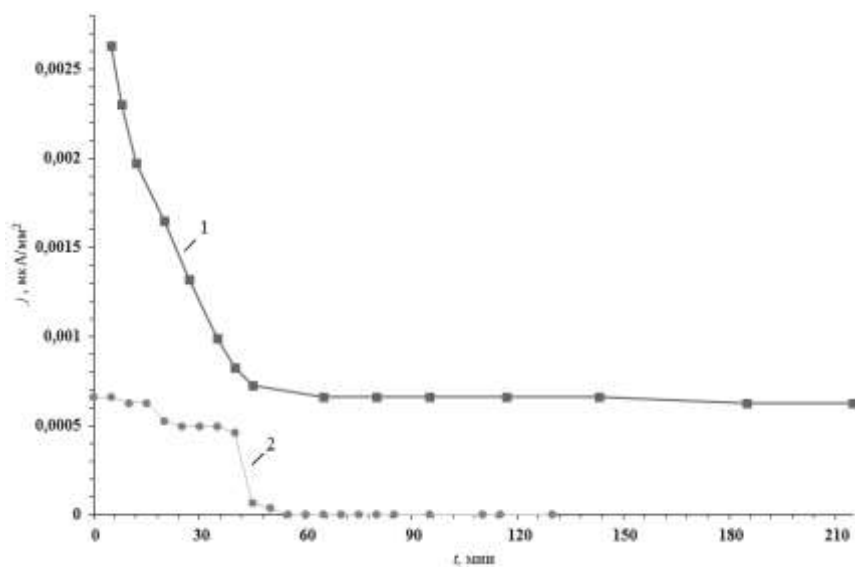


Рис. 11. Зависимость плотности «аккумуляторных» (1) и «собственных» (2) токов в кристалле NaCl от времени при фиксированной температуре (773 К)

Чем выше температура образца, при которой измерялись токи, тем больше величина тока в кристалле и тем больше выражена немонотонность изменения величины тока с течением времени. Проведено сравнение зависимости плотности «собственных» и «аккумуляторных» токов при фиксированной температуре кристалла NaCl (~773 К) от времени (рис. 11).

Для «аккумуляторных» токов в этом случае наблюдается монотонное убывание величины тока с течением времени. В начале опыта максимальная величина «аккумуляторных» токов в ~5 раз превышает максимальную величину собственных токов к этому моменту времени. В обоих случаях наблюдается монотонное убывание величины тока с течением времени.

Таким образом, аккумуляция объемного заряда в приповерхностных областях кристаллов связана с миграцией примесей и ионов матрицы в направлении поля. Наличие тока во внешней цепи при замыкании электродов на противоположных гранях обработанного кристалла объясняется обратным перераспределением заряда внутри кристалла. Уменьшение «аккумуляторного» тока с течением времени на начальной стадии объясняется наличием токов деполяризации при разрушении электретьного состояния, что дает незначительный вклад в уменьшение величины «аккумуляторного» тока. Следующая стадия релаксации заряда при фиксированной температуре кристалла с течением времени объясняется оттоком ионов, образующих нескомпенсированный электрический заряд вблизи торцов кристалла во внутренние области образца, и процессами электролиза.

Список литературы

1. Карыев Л.Г., Федоров В.А., Занина А.П. Фазовые превращения в ионных кристаллах в условиях термоэлектрического воздействия // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2016. Т. 21. Вып. 3. С. 809-813. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-809-813.
2. Karyev L., Zanina A., Feodorov V. The behavior of internal surfaces of cleavage in ionic crystals under thermoelectric influence // Advanced materials in technology and construction: proceedings of the 2nd All-Russian scientific conference of young scientists. Tomsk, 2016. Vol. 1698. P. 060010.
3. Bannon, N.M., Corish J., Jacobs P.W.M. A theoretical study of the formation and aggregation of vacancy-impurity dipoles in divalently doped alkali halide crystals // Philosophical Magazine A. 1985. Vol. 51. № 6. P. 797-814.
4. Федоров В.А., Карыев Л.Г., Мексичев О.А. Поведение поверхности скола щелочногалоидных кристаллов при нагреве в электрическом поле // Физика и химия обработки материалов. 2003. № 3. С. 77-80.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-41-03166.

Поступила в редакцию 15.12.2016 г.

Информация об авторе:

Занина Анна Павловна – аспирант, кафедра теоретической и экспериментальной физики института математики, естествознания и информационных технологий Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: nuautumn@mail.ru

UDC 666.1.038

THE REDISTRIBUTION OF ELECTRIC CHARGE IN IONIC CRYSTALS IN TERMS OF THE INTEGRATED THERMOELECTRIC EFFECTS

Zanina A.P., Post-graduate Student of Theoretical and Experimental Physics Department of Institute of Mathematics, Natural Science and Information Technologies of Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: nuautumn@mail.ru

Abstract. In a constant electric field, at temperatures above 650 K in ionic crystals, the phenomenon of the space charge accumulation in the surface areas of the samples is observed. The mechanism of relaxation of the accumulated charge is revealed. It is shown experimentally that the magnitude of the “battery” of current depends on the impurity concentration in the sample, as well as by thermal pretreatment of the crystal. Experiments revealed the existence of “own” currents in the crystal, resulting in the absence of an applied voltage to the sample and the ion current through the crystal without prior transmission.

Key words: ion current; ion crystal; charge; accumulation

References

1. Karyev L.G., Fedorov V.A., Zanina A.P. Fazovye prevrashcheniya v ionnykh kristallakh v usloviyakh termoelektricheskogo vozdeystviya [The influence of hydrogenous environment on mechanical properties of tape metallic glasses]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2016, vol. 21. no. 3, pp. 809-813. (In Russian). DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-809-813.
2. Karyev L., Zanina A., Feodorov V. The behavior of internal surfaces of cleavage in ionic crystals under thermoelectric influence. *Proceedings of the 2nd All-Russian scientific conference of young scientists “Advanced materials in technology and construction”*. Tomsk, 2016, vol. 1698, p. 060010.
3. Bannon, N.M., Corish J., Jacobs P.W.M. A theoretical study of the formation and aggregation of vacancy-impurity dipoles in divalently doped alkali halide crystals. *Philosophical Magazine A*, 1985, vol. 51, no. 6, pp. 797-814.
4. Fedorov V.A., Karyev L.G., Meksichev O.A. Povedenie poverkhnosti skola shchelochnogaloidnykh kristallov pri nagreve v elektricheskom pole [The behavior of the surface of the chip of alkali halide crystals when heated in the electric

field]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov – Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2003, no. 3, pp. 77-80. (In Russian).

GRATITUDE: The work is fulfilled under support of the grant of Russian Fund of Fundamental Research no. 15-41-03166.

Received 15 December 2016